

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

05.08.03

REC'D 19 SEP 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 2 8 5 8 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 2 8 5 8 3]

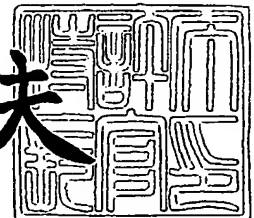
出 願 人 株式会社ブリヂストン
Applicant(s): 有限会社白鳥ナノテクノロジー

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 22951B842

【提出日】 平成14年 8月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 5/00

【発明の名称】 多層ヘテロ構造膜、その製造方法及びこれを用いた光学素子

【請求項の数】 22

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小倉 1 4 4 - 8 有限会社白鳥ナノテクノロジー内

 【氏名】 白鳥 世明

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小倉 1 4 4 - 8 有限会社白鳥ナノテクノロジー内

 【氏名】 前原 佳紀

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

 【氏名】 小林 太一

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

 【氏名】 吉川 雅人

【特許出願人】

 【識別番号】 000005278

 【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【特許出願人】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小倉 1 4 4 - 8

【氏名又は名称】 有限会社白鳥ナノテクノロジー

【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700653

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層ヘテロ構造膜、その製造方法及びこれを用いた光学素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 自己組織化法により形成されてなる少なくとも1層の有機物層を有する多層ヘテロ構造膜であって、該有機物層に増感色素を0.001～100ミリモル添加したことを特徴とする多層ヘテロ構造膜。

【請求項2】 前記増感色素が可視光領域に吸収を持つものであることを特徴とする請求項1記載の多層ヘテロ構造膜。

【請求項3】 前記増感色素が銅フタロシアニン系化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の多層ヘテロ構造膜。

【請求項4】 前記有機物層が芳香族化合物を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜。

【請求項5】 前記有機物層が交互吸着法により形成されたものであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜。

【請求項6】 さらに自己組織化法により形成されてなる少なくとも1層の無機物層を有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜。

【請求項7】 前記無機物層がゾルーゲル法により形成されたものであることを特徴とする請求項6記載の多層ヘテロ構造膜。

【請求項8】 前記有機物層と前記無機物層が交互に積層されていることを特徴とする請求項6又は7に記載の多層ヘテロ構造膜。

【請求項9】 前記有機物層が芳香環を有する高分子化合物とカルボキシル基を有する高分子化合物の交互吸着法により得られたものであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜。

【請求項10】 前記無機物層がチタン化合物を含むことを特徴とする請求項6～9のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜。

【請求項11】 基板に芳香族化合物及び増感色素を含有する有機物層を自己組織化法によって積層させることを特徴とする多層ヘテロ構造膜の製造方法。

【請求項12】 前記増感色素が可視光領域に吸収を持つものであることを

特徴とする請求項 11 記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

【請求項 13】 前記増感色素が銅フタロシアニン系化合物であることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

【請求項 14】 前記有機物層の積層を交互吸着法により行うことを特徴とする請求項 11～13 のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

【請求項 15】 前記有機物層の積層に加えて、さらに無機物層を自己組織化法によって積層させることを特徴とする請求項 11～14 のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

【請求項 16】 前記無機物層の積層をゾルーゲル法により行うことを特徴とする請求項 15 記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

【請求項 17】 前記有機物層と前記無機物層を交互に積層することを特徴とする請求項 15 又は 16 に記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

【請求項 18】 前記有機物層が芳香環を有する高分子化合物とカルボキシル基を有する高分子化合物の交互吸着によって積層されてなることを特徴とする請求項 11～17 のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

【請求項 19】 請求項 18 に記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法において、基板を芳香環を有する高分子化合物を含有する水溶液に浸漬する工程、及び該基板をカルボキシル基を有する高分子化合物水溶液に浸漬する工程を有し、かつ、該工程間に該基板をリンス浴にてリンスする工程を有する多層ヘテロ構造膜の製造方法であって、芳香環を有する高分子化合物を含有する水溶液及びカルボキシル基を有する高分子化合物水溶液の少なくともいずれか一方に増感色素を含有することを特徴とする請求項 18 記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

【請求項 20】 前記無機物層がチタニウムアルコキシドを含む溶液を用いて、ゾルーゲル法によって積層されることを特徴とする請求項 16～19 のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

【請求項 21】 請求項 1～10 のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜を用いた光学素子。

【請求項 22】 請求項 11～20 のいずれかに記載の製造方法により製造した多層ヘテロ構造膜を用いた光学素子。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、多層ヘテロ構造膜及びこれを用いた光学素子ならびに該多層ヘテロ構造膜の製造方法に関し、特に、反射膜、光学フィルター、光共振器、E L素子、表示素子、光センサー等の光学素子への利用に適した多層ヘテロ構造膜、及びこれらの多層ヘテロ構造膜を基板上に大面積にわたって形成する多層ヘテロ構造膜の製造方法の技術に関する。

【0002】**【従来の技術】**

多層ヘテロ構造膜は異なる材質からなる層を交互に積層した構造を有し、種々の光学特性を有することから光学反射膜や光学透過膜として利用され、また光共振器、E L素子、表示素子、光センサー等の光学素子として利用されている。

多層ヘテロ構造膜は各層ごとに材質が異なるため、光の屈折率が異なり、層の界面において、反射や屈折現象が起こる。従って、層を構成する材質、層の厚み、積層された層の数を変化させることによって、種々の光学特性を有する薄膜を製造することが可能となる。

【0003】

このような多層ヘテロ構造膜の製造方法としては種々知られており、例えば真空蒸着、スパッタリング、分子線ビームエピタキシー等の乾式方式と溶液キャスト法、スピコート法等の湿式方式がある。前者は膜圧の制御の点で優れているが、高温・高真空を必要とするため、大面積にわたっての成膜は困難であり、また成膜コストが高いという欠点がある。一方、後者は常温・常圧で行えるという利点があるが、膜厚の制御が容易ではないという欠点がある。

上記課題を解決する方法として、特開2001-350015号公報には、ゾルゲル法により形成された第一の層と交互吸着法により形成された第二の層とを交互に積層してなる多層ヘテロ構造膜が開示されている。

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、特開 2 0 0 1 - 3 5 0 0 1 5 号公報に開示される技術を適用し、具体的に高機能の多層ヘテロ構造膜を提供することを目的とするものである。

【0 0 0 5】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、

- (1) 自己組織化法により形成されてなる少なくとも 1 層の有機物層を有する多層ヘテロ構造膜であって、該有機物層に増感色素を 0. 0 0 1 ~ 1 0 0 ミリモル添加した多層ヘテロ構造膜、
- (2) 前記有機物層が芳香族化合物を含む上記 (1) 記載の多層ヘテロ構造膜、
- (3) 前記有機物層が交互吸着法により形成されたものである上記 (1) 又は (2) に記載の多層ヘテロ構造膜、
- (4) さらに自己組織化法により形成されてなる少なくとも 1 層の無機物層を有する上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜、
- (5) 前記無機物層がゾルーゲル法により形成されたものである上記 (4) 記載の多層ヘテロ構造膜、
- (6) 前記有機物層と前記無機物層が交互に積層されていることを特徴とする上記 (5) 記載の多層ヘテロ構造膜、
- (7) 前記有機物層が芳香環を有する高分子化合物とカルボキシル基を有する高分子化合物の交互吸着法により得られたものである上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜、
- (8) 前記無機物層がチタン化合物を含む上記 (4) ~ (7) のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜、
- (9) 基板に芳香族化合物及び増感色素を含有する有機物層を自己組織化法によって積層させる多層ヘテロ構造膜の製造方法、
- (10) 前記有機物層の積層を交互吸着法により行う上記 (9) 記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法、
- (11) 前記有機物層の積層に加えて、さらに無機物層を自己組織化法によって積層させる上記 (9) 又は (10) に記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法、

(12) 前記無機物層の積層をゾルーゲル法により行う上記(11)記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法、

(13) 前記有機物層と前記無機物層を交互に積層する上記(11)又は(12)に記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法、

(14) 前記有機物層が芳香環を有する高分子化合物とカルボキシル基を有する高分子化合物の交互吸着によって積層されてなる上記(9)～(13)のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法、

(15) 上記(14)に記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法において、基板を芳香環を有する高分子化合物を含有する水溶液に浸漬する工程、及び該基板をカルボキシル基を有する高分子化合物水溶液に浸漬する工程を有し、かつ、該工程間に該基板をリンス浴にてリンスする工程を有する多層ヘテロ構造膜の製造方法であって、芳香環を有する高分子化合物を含有する水溶液及びカルボキシル基を有する高分子化合物水溶液の少なくともいずれか一方に増感色素を含有する上記(14)記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法、

(16) 前記無機物層がチタニウムアルコキシドを含む溶液を用いて、ゾルーゲル法によって積層される上記(11)～(15)のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法、

(17) 上記(1)～(8)のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜を用いた光学素子、

(18) 上記(9)～(16)のいずれかに記載の製造方法により製造した多層ヘテロ構造膜を用いた光学素子、
が上記目的を達成することを見出し、本発明を完成したものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の多層ヘテロ構造膜は、自己組織化法により形成されてなる少なくとも1層の有機物層を有する多層ヘテロ構造膜であって、該有機物層に増感色素を添加したことを特徴とする。

増感色素とは少量添加して光に対する感度を増加させる色素をいい、光電効果を増強させるものである。光電素子としての応用展開を考慮した場合には、可視

光領域に吸収を有する増感色素を有機物層に添加することが好ましい。増感色素として、具体的にはフタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、ローダミン系化合物、ペリレン系化合物、シアニン系化合物、メロシアニン系化合物、キサンテン系化合物等が挙げられ、中でもフタロシアニン系化合物、特に銅フタロシアニンが600～700 nmに吸収の極大を持ち、安価であるという点から最も好ましい。

本発明における増感色素の添加量は効果の観点から0.001～100ミリモルの範囲であり、1～10ミリモルの範囲であることが好ましい。

【0007】

本発明における自己組織化法とは、静電引力等の力によって分子等が自己集合する性質を利用した成膜方法をいい、自己集合によって有機物又は無機物が薄膜を形成する。具体的には、交互吸着法、ゾルーゲル法、化学溶液析出法、その場重合法（重合吸着法）等が知られており、本発明においては、有機物層の形成には交互吸着法、後述する無機物層の形成にはゾルーゲル法を使用することが好ましい。

【0008】

交互吸着法は、基板を正の荷電粒子を含む溶液と、負の荷電粒子を含む溶液に交互に浸漬することによって多層構造を有する薄膜を製造する技術である。通常は基板の表面を親水処理して表面にOH⁻基を導入し、初期表面電荷として負の電荷を付与する。次いで、この表面が負に帯電した基板を、正の荷電粒子を含む溶液に浸漬させ、クーロン力によって正の荷電粒子を基板表面に吸着させる。この正の荷電粒子が基板表面に薄膜化する。さらにこの基板を負の荷電粒子を含む溶液に浸漬させることによって、正の荷電粒子が薄膜化した該膜の外側に負の荷電粒子が層状に薄膜化する。この作業を交互に繰り返すことで、基板上に正の荷電粒子からなる薄膜と負の荷電粒子からなる薄膜が多層構造をもった複合薄膜として得られる。

【0009】

本発明においては有機物層を形成する化合物が芳香族化合物を含むことが好ましく、特に正の荷電粒子として該芳香族化合物を用いることが好ましい。芳香族

化合物を含有することで、紫外光・可視光・赤外光を吸収できる、有機物層に電気伝導性を付与できる、有機物層が蛍光・燐光を発するという利点が得られる。ここで芳香族化合物とは、主に芳香族環を有する高分子化合物をいい、具体的にはポリ・パラ・フェニレンビニレンとその前駆体となるポリキシリデンテトラヒドラチオフェニウム塩酸塩、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリ・パラ・フェニレン、ポリピリジン等が挙げられる。これらの中で、ポリキシリデンテトラヒドラチオフェニウム塩酸塩、ポリアニリン、ポリピロール等が特に好ましい。

一方、本発明における負の荷電粒子としては、正の荷電粒子と交互吸着が行えるものであれば特に制限はないが、カルボキシル基を有する高分子化合物が好ましい。具体的には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等が挙げられる。

【0010】

尚、交互吸着法における条件、すなわち、上記正の荷電粒子を含む溶液及び負の荷電粒子を含む溶液のそれぞれの粒子濃度、処理時のpH、吸着時間等の条件は膜厚、付与する機能等によって適宜選定することができる。

また、交互吸着法において、基板を正の荷電粒子を含む溶液と負の荷電粒子を含む溶液に交互に浸漬させるため、これらの溶液がコンタミネーションする場合がある。この不都合を避けるために、両溶液への浸漬工程の間にリンス工程を設けることが好ましい。

【0011】

本発明では前記有機物層に加えて、さらに自己組織化法により形成されてなる少なくとも1層の無機物層を有することが好ましい。また前述したように、無機物層を形成するための自己組織化法としては、ゾルーゲル法が好ましい。

ゾルーゲル法とは、一般に金属の有機又は無機化合物を含む溶液に対して、その化合物の加水分解及び重縮合反応を進ませて、ゾル状態からゲル状態にし、該ゲルを乾燥して金属酸化物の固体を得る方法をいう。

本発明においては、基板の表面を交互吸着法と同様に、所定の反応基（例えばOH-基）で覆い、基板上に吸着させたい金属化合物を含む水溶液に浸漬させ、基板表面の反応基に、該金属又は金属化合物を化学吸着させる。次いで、基板表

面に吸着した金属化合物に対する加水分解を行いゾルの状態にする。その後、基板の表面を乾燥させ、ゾル状の金属化合物をゲル状にし、さらに固体の金属化合物の状態を作る。

尚、化学吸着させる工程と加水分解する工程の間に、余分に付着した金属化合物を基板表面から除去することを目的にリンス工程を設けることが好ましい。

【0012】

一般的にゾルーゲル法では、金属アルコキシド溶液が用いられることが多く、本発明においても金属アルコキシドを使用することが好ましい。金属アルコキシドは $M(OR)_n$ (M ; 金属、 R ; アルキル基) の化学式で表される金属化合物であり、 M の具体例としては、チタン、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、バリウム、リチウム、ニオブウム、カリウム、タンタル、インジウム、スズ、ナトリウム、ホウ素等がある。これらの金属は単独でも、また2種以上であってもよく、例えばインジウムスズ、ホウ素-ケイ素、ケイ素-チタン等のアルコキシドを用いることもできる。本発明においては、 M がチタンを含むことが好ましく、無機物層が酸化チタンを含む薄膜であることが好ましい。

【0013】

本発明に係る多層ヘテロ構造膜を製造するには、例えば交互吸着法により主に有機物層を形成する工程と、例えばゾルーゲル法により主に無機物層を形成する工程とを同一の基板に対して交互に行うことでなし得る。最初にいずれの方法により層形成を行うか、又最後にいずれの方法により表面層を形成するかは任意であり、所望する多層ヘテロ構造膜の種類や付与すべき機能に応じて適宜選定できる。

尚、交互吸着法による成膜工程からゾルーゲル法による成膜工程へ、又はゾルーゲル法による成膜工程から交互吸着法による成膜工程へ移行する際に、基板表面に所定の電荷が残った状態で移行することが好ましい。各層の形成を行う前にOH-基等の導入をする必要がなく、工程が簡略化できるからである。

【0014】

本発明に係る多層ヘテロ構造膜は、反射膜や透過膜、その他の光学素子への適用が可能である。特に本発明の多層ヘテロ構造膜は、その有機物層に芳香族化合

物及び増感色素を含み、光電素子として好適に使用することができる。

【0 0 1 5】

【実施例】

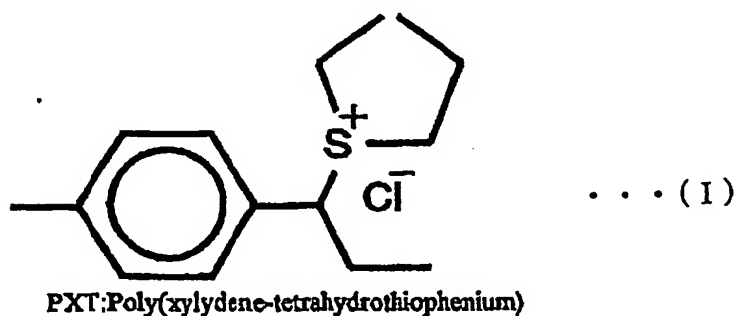
次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

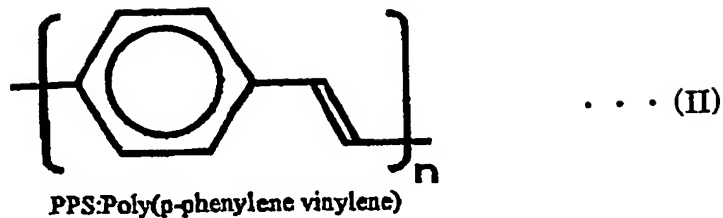
基板としてITO基板を用い、その表面を水酸化カリウム (KOH) のエタノール溶液で親水処理して、OH-基を導入し、ITO基板表面に初期表面電荷として負の電荷を与えた。この基板を下記式 (I) で示されるポリキシリデンテトラヒドロチオフエニウム塩化物 (以下「PXT」という) 1 ミリモルの水溶液及びポリ (ナトリウム-4-ースチレン硫酸塩) (poly(sodium-4-stylene sulfonate)、以下「SPS」という) 10 ミリモル含む水溶液に交互にそれぞれ5回浸漬させ交互吸着を行った。尚、PXTは下記式 (II) で示されるポリ (p-フェニレンビニレン) (以下「PPV」という) の前駆体であり、SPSは薄膜の均一性を高めるためにPPVとの間で交互吸着を行ったものである。浸漬処理時の水溶液のpHは3.5、室温で浸漬時間はそれぞれ3分とした。

【0 0 1 6】

【化1】



【化2】



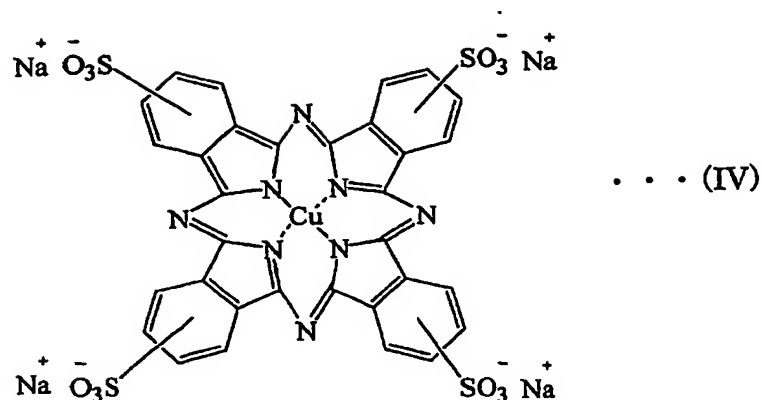
【0017】

次いで、上記処理したITO基板を超純水からなるリンス浴で2分間のリンス工程を2回行い、その後上記と同様のPXT水溶液及び下記式(III)で示されるポリアクリル酸（以下「PAA」という）10ミリモルと増感色素であり、下記式(IV)で表される銅(II)フタロシアニンテトラスルホン酸ナトリウム（以下「CuPcTS」という）10ミリモル含む水溶液に交互に40回浸漬させ交互吸着を行った。浸漬処理時のpHは3.5、室温で浸漬時間はそれぞれ3分とした。

【化3】



【化4】



交互吸着終了後に230℃で180分加熱処理を行った。作製された有機薄膜は、ITO/(PPV/SPS)₅/(PPV/(PAA+CuPcTS))₄₀となる。該有機薄膜について、通常の方法で可視光吸収スペクトルを測定した。結果を図1に示す。また、該薄膜上にAlを真空蒸着し、光を照射しない状態及び光を照射した状態で、電流・電圧を測定した。光の照射はハロゲンランプを用い、100 mW・cm⁻²の条件で行った。結果を図2、図4及び第1表に示す。

図1から実施例1の有機薄膜は、PPVのスペクトル以外に620 nm付近にCuPcTSに起因する吸収極大を有することがわかる。また、肉眼においても実施例1の有機薄膜はCuPcTSに起因する青色の着色をしており、PPVに因る黄緑色の蛍光は見られなかった。

【0018】

実施例2

実施例1において、CuPcTSの濃度を1ミリモルとした以外は実施例1と同様にして、有機薄膜を作製し、同様に可視光吸収スペクトル及び電流・電圧を測定した。結果を図1、図3、図4及び表1に示す。

実施例2の有機薄膜はCuPcTSの濃度が低いことから、620 nm付近に吸収極大は見られず、また肉眼でも比較例1の有機薄膜と比較して違いは見られなかった。

【0019】

比較例1

実施例1において、CuPcTSを添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして、有機薄膜を作製し、同様に可視光吸収スペクトル及び電流・電圧を測定した。結果を図1及び図4に示す。

【0020】

【表1】

第1表

	実施例1	実施例2
短絡電流 $J_{sc}(\mu A \cdot cm^{-1})$	5.82	2.08
開放電圧 $V_{oc}(mV)$	831	638
曲線因子FF	0.150	0.247
変換効率 $\eta(\%)$	0.000751	0.000328

ハロゲンランプを照射することによって、光起電力を生ずることがわかる。

【0021】

【発明の効果】

本発明に係る多層ヘテロ構造膜は、大面積にわたる成膜を容易に行うことができるとともに、光電効果を有し、種々の光学素子に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1、2及び比較例1の有機薄膜の吸収スペクトルを示す図である。

【図2】

実施例1の有機薄膜の光照射時における電流・電圧特性を示す図である。

【図3】

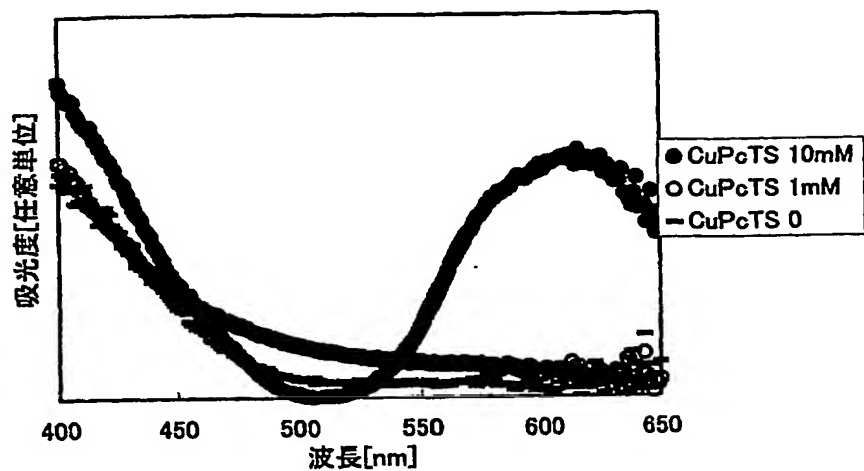
実施例2の有機薄膜の光照射時における電流・電圧特性を示す図である。

【図4】

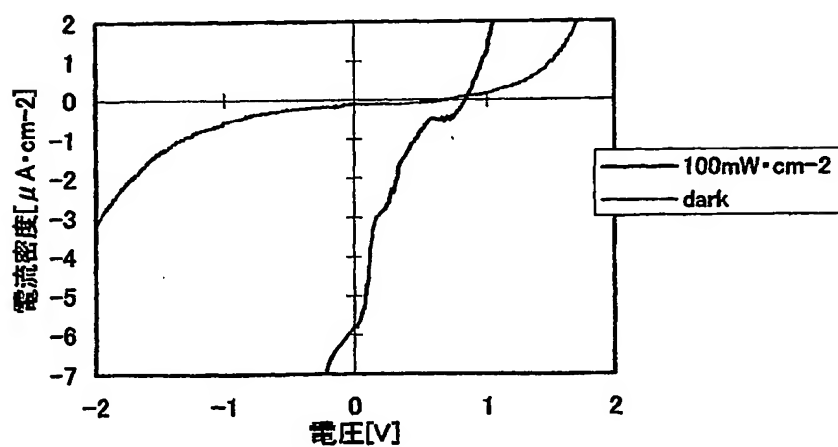
実施例1、2及び比較例1の有機薄膜の光照射時における電流・電圧特性を示す図である。

【書類名】 図面

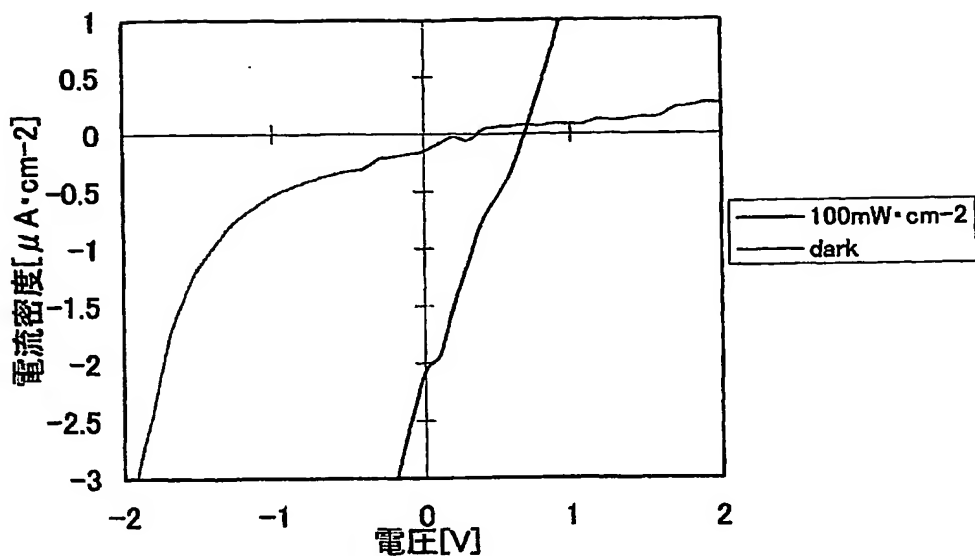
【図1】



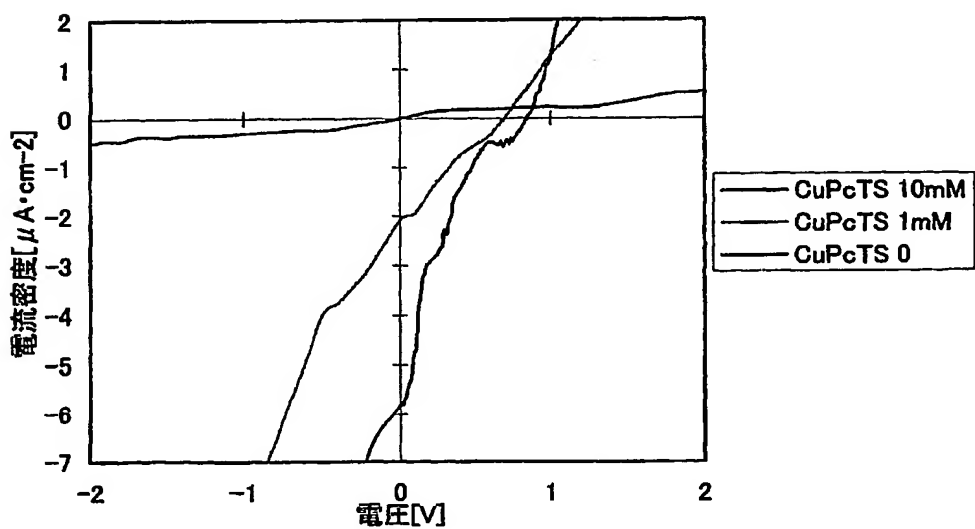
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高機能の多層ヘテロ構造膜、その製造方法及び該多層ヘテロ構造膜を利用した高機能光学素子を提供すること。

【解決手段】 自己組織化法により形成されてなる少なくとも1層の有機物層を有する多層ヘテロ構造膜であって、該有機物層に増感色素を1～100ミリモル添加したことを特徴とする多層ヘテロ構造膜である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 2 8 5 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社プリヂストン

特願 2 0 0 2 - 2 2 8 5 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 2 2 8 4 6 4 5]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市幸区小倉 1 4 4 - 8

氏 名

有限会社白鳥ナノテクノロジー